

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-329502

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 6/16
H01M 4/02
H01M 4/06
H01M 4/48
H01M 4/50
H01M 4/52
H01M 4/54
H01M 4/58
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-066574

(71)Applicant : WILSON GREATBATCH LTD

(22)Date of filing : 12.03.2002

(72)Inventor : DAVID M SPILLMAN

GAN HONG

TAKEUCHI ESTHER S

(30)Priority

Priority number : 2001 809371 Priority date : 15.03.2001 Priority country : US

(54) METHOD OF MANUFACTURING LITHIUM-CONTAINING ELECTROCHEMICAL CELL HAVING IMPROVED DISCHARGE CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize or avoid a voltage delay phenomenon occurring when a cell is in a pulse discharge situation.

SOLUTION: An electrolyte-containing carbon dioxide is prepared and stored in a carbon dioxide atmosphere. The electrolyte prepared in such way is filled in a case in an atmosphere containing carbon dioxide. In such manner, degassing of an additive from the electrolyte is prevented. In a primary cell, adding gaseous carbon dioxide to a nonaqueous electrolyte minimizes or avoids a voltage delay occurring when the cell is in the pulse discharge situation and provides a beneficial effect of reducing an increase of direct current resistance. In a secondary electrochemical system, the carbon dioxide provided in the electrolyte provides a beneficial effect to cycle efficiency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-329502

(P2002-329502A)

(43)公開日 平成14年11月15日(2002.11.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 6/16		H 0 1 M 6/16	A 5 H 0 2 4
4/02		4/02	C 5 H 0 2 9
4/06		4/06	D 5 H 0 5 0
4/48		4/48	X
審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特開2002-66574(P2002-66574)

(22)出願日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(31)優先権主張番号 09/809371

(32)優先日 平成13年3月15日(2001.3.15)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 594066785

ウィルソン グレイトパッチ リミテッド
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14031、
 クラレンス、ワーリー ドライヴ 10、
 000

(74)代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された放電特性を有するリチウム含有電気化学電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電池がパルス放電状況下にあるときに生じる電圧遅延現象を最小化または回避することを課題とする。

【解決手段】 二酸化炭素雰囲気中において、二酸化炭素を含有した電解液を準備し、保管する。さらに、このようにして準備された電解液を、二酸化炭素を含んだ雰囲気中においてケース中に充填する。このようにして、電解液からの添加材の脱ガスを抑止する。一次電池において、ガス状の二酸化炭素を非水性電解液に添加することは、電池がパルス放電状況下にあるときにおける電圧遅延を最小化又は回避し、直流抵抗の増大を軽減する有益な効果をもたらす。二次電気化学系においては、電解液中に与えられた二酸化炭素は、サイクル効率に有益な効果をもたらす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負電極、正電極および非水性電解液を含んでいる電気化学電池であって、

前記負電極はリチウムからなり、前記正電極はリチウム化合物からなるもので、かつ、電池の放電開始時において、前記非水性電解液は二酸化炭素が飽和した状態になっていることを特徴とする電気化学電池。

【請求項2】 前記二酸化炭素が飽和した状態になっている電解液は、ガス状の二酸化炭素雰囲気中に存在する容器内で製造されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項3】 前記二酸化炭素が飽和した状態になっている電解液は、それが製造された後、電気化学電池を活性化するために使用されるまでの間は、ガス状の二酸化炭素雰囲気中で貯蔵され、前記ガス状の二酸化炭素雰囲気は、前記電解液から前記二酸化炭素が蒸発するのを防止するために十分な分圧を有していることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項4】 前記二酸化炭素が飽和した状態になっている電解液は、ガス状の二酸化炭素雰囲気中において、前記負電極および前記正電極が格納されたケース中に充填されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項5】 前記電気化学電池が、一次電気化学電池又は二次電気化学電池のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項6】 前記電気化学電池は一次電気化学電池であって、かつ、前記負電極はリチウム又はリチウム-アルミニウム合金からなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項7】 前記電気化学電池は一次電気化学電池であって、かつ、前記カソード活物質は、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二酸化マンガ、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄、二硫化チタン、酸化バナジウム銅、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項8】 前記非水性電解液は、エステル、エーテル、ジアルキルカーボネート、およびこれらの混合物から選択される第1の溶媒、並びに環状カーボネート、環状エステル、環状アミド、およびこれらの混合物から選択される第2の溶媒を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項9】 前記非水性電解液が、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ、2-メトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジグリム、トリグリ

ム、テトラグリム、およびこれらの混合物からなる群から選択される第1の溶媒を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項10】 前記非水性電解液が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびこれらの混合物からなる群から選択される第2の溶媒を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項11】 前記電解液が、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 LiNO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項12】 前記正電極が約80から90重量%のカソード活物質を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項13】 前記正電極が、さらにバインダー材料および導電性添加材を含んでいることを特徴とする請求項12に記載の電気化学電池。

【請求項14】 前記バインダー材料がフッ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項13に記載の電気化学電池。

【請求項15】 前記導電性添加材が炭素、黒鉛粉末、アセチレンブラック、チタン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、ステンレス鋼粉末、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項13に記載の電気化学電池。

【請求項16】 前記電気化学電池は二次電気化学電池であって、かつ、前記カソード活物質は、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト、マンガ、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属の酸化物、硫化物、セレン化合物、テルル化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項17】 前記電気化学電池は二次電気化学電池であって、かつ、前記アノード物質は、コークス、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ガラス状カーボン、毛状カーボン、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項18】 前記電解液が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネー

ト、エチルプロピルカーボネート、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの線形カーボネートを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項19】 前記電解液が少なくとも3つの線形カーボネートを含んでいることを特徴とする請求項18に記載の電気化学電池。

【請求項20】 前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの環状カーボネートを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項21】 前記電解液は、エチレンカーボネート、並びにジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートの平衡混合物を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項22】 前記エチレンカーボネートが約20から50体積%の範囲、前記ジメチルカーボネートが約12から75体積%の範囲、前記エチルメチルカーボネートが約5から45体積%の範囲、および前記ジエチルカーボネートが約3から45体積%の範囲にあることを特徴とする請求項21に記載の電気化学電池。

【請求項23】 活性化された前記負電極および前記正電極を前記電気化学電池に与え、前記パルス直前のプレパルス電流よりも振幅の大きい、少なくとも1つのパルス電流を放電可能にしたことを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項24】 前記パルス電流が15.0mA/cm²から30.0mA/cm²の範囲であることを特徴とする請求項15に記載の電気化学電池。

【請求項25】 前記電気化学電池が電池により駆動される植え込み型医療装置に適用されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項26】 医療装置の動作機能のために少なくとも1つのパルス電流を要求する植え込み型医療装置と組み合わされた電気化学電池であって、パルス電流を供給するために放電可能になっており、前記電池は、a) 負電極、b) 正電極、およびc) 前記負電極および前記正電極を活性化する非水性電解液を含んでおり、前記負電極はリチウムからなり、前記正電極はリチウム化材料からなり、かつ、電池の放電開始時において、前記非水性電解液は二酸化炭素が飽和した状態になっていることを特徴とする電気化学電池。

【請求項27】 電気化学電池の製造方法であって、
a) ケースを準備する工程、
b) ケース内部に、少なくとも1つはリチウムからなる正電極および負電極を格納する工程、
c) 所望の濃度で与えられた二酸化炭素をその中に有す

る少なくとも1つの有機溶媒を含んでいる電解液を準備する工程であって、前記電解液を、前記有機溶媒中に所望の濃度で与えられた前記二酸化炭素の分圧よりも大きい分圧を有する二酸化炭素雰囲気中において準備する工程、

d) 前記正電極および前記負電極を、前記電解液で活性化する工程、および

e) 前記ケースを密閉する工程を含むことを特徴とする電気化学電池の製造方法。

10 【請求項28】 前記二酸化炭素雰囲気中において、前記ケース内部に前記電解液を充填することを含む請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記電池を一次又は二次電気化学電池として供給することを含む請求項27に記載の方法。

【請求項30】 前記電気化学電池は一次電池として供給され、かつ、前記負電極はリチウムまたはリチウム-アルミニウム合金からなることを特徴とする請求項27に記載の方法。

20 【請求項31】 前記電気化学電池を一次電池として供給し、かつ、前記カソード活物質を、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄、二硫化チタン、酸化バナジウム銅、およびこれらの混合物からなる群から選択することを含むことを特徴とする請求項27に記載の方法。

30 【請求項32】 活性化された前記負電極および前記正電極を前記電気化学電池に与え、前記パルス直前のプレパルス電流よりも振幅の大きい、少なくとも1つのパルス電流を放電可能にしたことを特徴とする請求項27に記載の方法。

【請求項33】 前記電気化学電池を二次電池として供給し、かつ、前記カソード活物質を、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、およびこれらの混合物からなる群から選択される金属の酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物からなる群から選択することを特徴とする請求項27に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、一般的に化学エネルギーから電気エネルギーへの変換に関するものである。さらに詳しくは、本発明はサイクル効率を改良した一次リチウム/酸化バナジウム銀(Li/SVO)電池に関するものである。

【0002】 本発明によれば、そのような電気化学系を活性化する電解液が、リチウム不動態化フィルムを有益に改良するためのガス状の添加材と共に提供される。さらに、電解液の準備はガス物質雰囲気中で行われる。これは電解液中における添加材の意図された濃度を維持しようとするものである。さらに、リチウム含有一次およ

び二次電池は、同じガス状の添加材の雰囲気中においてケース内に充填された添加材含有電解液により活性化される。このような手法によれば、電解液からガス状の添加材の蒸発があったとしてもそれがごく僅かであるため、 Li/SVO 電池の電圧遅延特性およびリチウム含有二次電池のサイクル効率特性を、同様の化学系を有する従来の電池と比較して著しく改善できる。基本的に、意図された添加材の濃度は電解液中で維持され、各電池の電圧遅延およびサイクル特性を改善する。

【0003】

【従来の技術】多くの植え込み型医療装置は、一次リチウム電気化学電池からなる電源を使用している。殆どの場合、上記一次電池は、リチウム/酸化バナジウム銀の組合せからなる。この化学系は、植え込み型心臓細動除去器に要求されるパルス電流放電を必要に応じて供給可能なものであって、信頼性のある、頼もしい電源であることが分かっている。

【0004】近年、 Li/SVO 電気化学電池におけるパルス電流放電は、種々のタイプの添加材を電気化学系に与えることにより改良されてきた。このような添加材は、電池放電の種々の局面において現れる電圧遅延現象を軽減、或いは場合によっては回避するのを補助する。電圧の遅延は、パルス電流を供給する期間中、電池電圧が一時的に低下する現象となって電池自身にはっきりと現れる。これは一般的にはアノード電極表面上におけるリチウム不動態化層の抵抗が増加することに起因すると考えられており、パルス電流放電期間中、リチウムイオンがアノードから電解液へ流れ込むのが妨げられる結果、一時的に低い電圧が電池に現れる。植え込み型医療装置の寿命は、場合によっては激しく低下する。

【0005】アノード不動態化層の改良は、電気化学系への添加材の増量により行われ、その結果、イオン導電性保護フィルムがこの上に形成される。この保護フィルムは電圧遅延現象を大幅に軽減又は回避する。この保護フィルムは、主として亜硝酸塩、硝酸塩、炭酸塩、二炭酸塩、ホスホン酸塩、リン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩として分類される多数の添加材の内の1つの塩がリチウム金属の表面上に形成されることにより構成される。得られる塩は、電解液添加材がないときにアノード上に形成されるリチウム酸化物に比較して、より導電性があるものである。実際、アノードの表面上に出来た添加材還元生成物であるリチウム添加材塩又はリチウム塩は、アノード表面における共鳴平衡のため、電荷の非局在化をもたらす。この平衡は、リチウムイオンが1つの分子から別の分子へ、リチウムイオン交換機構を介して容易に移動することを許容する。その結果として、有益なイオン伝導性が実現される。

【0006】リチウム不動態化フィルムを有益に改良するいくつかの方法は成功しているようにも見える。これらの方法の中には、活物質を電池アセンブリ内に組み込

む前に、新たに削り出したリチウム金属をガス状の形態の添加材に曝して固体の添加材を調製し、適当なときに電解液中に入れるものや、電解液中にガス状の添加材が溶解しているものが含まれる。これらの方法及びその他の方法は、単独で又は互いに組合せて用いられる。

【0007】ある一つの方法は特に、低コストであるため好まれている。これは、電解液をガス状の添加材で飽和させることを要件とするものである。例えば添加材が炭酸塩であるとき、二酸化炭素は容易に電解液中に飽和する。アノード電極の表面上における改良された不動態化層は、電池に電解液が充填されたとき又はその直後に、そのアノード電極の表面上に形成される。

【0008】電圧遅延現象を軽減するために、ガス状の二酸化炭素で飽和させた電解液を使用することは、加工コスト面から好まれているが、しかしながらこの手法を心臓細動除去器の電池に適用した例は未だに無い。以前、そのような電解液で活性化されたリチウム電池は、電圧遅延現象を軽減するのに一貫性の無い改良を示した。二酸化炭素を飽和させた非水性電解液を含有しているリチウム電池は、これまで観察されたものより更に酷い電圧遅延を示すことは無かったが、その電池毎に、さらにそのバッチ毎に終始変わらずに改良が観察されるものでも無かった。そのような予測不可能性は、心臓細動除去器のような植え込み型医療装置に電力を供給する電池にとっては受け容れられないものである。

【0009】濃度測定は、そのような一貫性の無い効果が、従来の、電解液を調製し、貯蔵して電池に充填する工程に起因している事を示唆するものであった。特に、保管中、および電解液を電池に真空充填する間中、電解液からガス状の二酸化炭素が脱ガスして行くことに起因していると結論付けている。脱ガス効果は、時間の経つごとにより明らかになって、ロット毎の濃度レベルに関する有意差をもたらす。脱ガス効果はまた、同じ電解液ロットを用いて活性化した電池についてさえも有意差が生じる。同一ロットの電解液で活性化された電池は、本質的に、一様でない量が溶解された二酸化炭素を含有しており、そしてこれが電圧遅延現象の一貫性の無い軽減をもたらしていたのである。これはまた、一つの二次電池と他の二次電池の間におけるサイクル効率の変動をもたらしていた。

【0010】一次電池において、その理由は、一連のパルス電流を加えている間、アノード電極上における不動態化層が破壊され、いくつかの炭酸リチウム種が表面フィルムから失われてしまうためである。パルス放電の終了後、追加された相当量の電解液内に溶解された二酸化炭素を用いて不導体化層は再形成され、新たに曝されたリチウム金属との反応を介して、炭酸リチウム表面種は再形成される。電解液の仕切りの端まで電池内に早期に充填が行われた場合、溶解している全ての二酸化炭素が反応してしまうが、このとき、溶解していた多量の二酸

化炭素が脱ガスしてしまっていて、炭酸リチウム種はもはや不動態化層の中には生成されない。その後、従来からの不動態化層が表われてしまい、電圧遅延現象の軽減又は回避はもはやできない。同様の現象がリチウム含有二次電池のサイクル中において生じる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、電解液の準備およびケースへの充填期間中、意図された添加材の濃度が維持されるよう、一次又は二次の両タイプのリチウム電気化学電池を活性化する電解液中にガス状の添加材を導入する方法が必要とされる。電解液内において意図された添加材濃度を維持することは、電池の使用可能期間中における電圧遅延の軽減、また場合によっては回避を確実にする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の電気化学電池は、負電極、正電極および非水性電解液を含んでいる電気化学電池であって、前記負電極はリチウムからなり、前記正電極はリチウム化材料からなるもので、かつ、電池の放電開始時において、前記非水性電解液は二酸化炭素が飽和した状態になっていることを特徴とする。

【0013】また、医療装置の動作機能のために少なくとも1つのパルス電流を要求する植え込み型医療装置と組み合わされた本発明の電気化学電池は、パルス電流を供給するために放電可能になっており、前記電池は、
a) 負電極、b) 正電極、およびc) 前記負電極および前記正電極を活性化する非水性電解液を含んでおり、前記負電極はリチウムからなり、前記正電極はリチウム化材料からなり、かつ、電池の放電開始時において、前記非水性電解液は二酸化炭素が飽和した状態になっていることを特徴とする。

【0014】さらに、本発明の電気化学電池の製造方法は、

- ケースを準備する工程、
- ケース内部に、少なくとも1つはリチウムからなる正電極および負電極を格納する工程、
- 所望の濃度で与えられた二酸化炭素をその中に有する少なくとも1つの有機溶媒を含んでいる電解液を準備する工程であって、前記電解液を、前記有機溶媒中に所望の濃度で与えられた前記二酸化炭素の分圧よりも大きい分圧を有する二酸化炭素雰囲気中において準備する工程、
- 前記正電極および前記負電極を、前記電解液で活性化する工程、および
- 前記ケースを密閉する工程を含むことを特徴とする。

【0015】本発明の上記又はその他の目的は、以下の記載を参照することにより当業者にとって更に明らかとなる。

【0016】

【発明の実施の形態】ここで、「パルス」の語は、パルス直前のプレパルス電流よりも遙かに振幅の大きい、短期間に勢いよく出力される電流を意味する。パルス列は、少なくとも2つのパルス電流からなり、パルス間に開路休止を伴い、又は伴わずに比較的短い期間に続けて出力される。代表的なパルス電流は、約15.0mA/cm²から30.0mA/cm²の範囲のものである。

【0017】本発明の電気化学電池は、一次の化学系か、又は二次の再充電可能な化学系のものである。一次および二次の両タイプにつき、電池は、リチウム、ナトリウムおよびカリウム等を含む周期律表のIA、IIA、およびIIIB族の元素から選択されるアノード活性金属、並びに例えばLi-Si、Li-Al、Li-BおよびLi-Si-Bの合金および金属間化合物を含む、それらの元素の合金および金属間化合物からなる。好適な金属はリチウムである。これに代わる負電極は、リチウム-アルミニウム合金のようなリチウム合金からなる。合金中に存在するアルミニウムの量(重量比)が多くなればなる程、電池のエネルギー密度は低下する。

【0018】一次電池の場合、アノードはリチウム物質の薄い金属シート又は箔であり、好ましくはニッケルからなる金属アノード集電体の上にロール又はプレスされて負電極は形成される。本発明の例示的な電池では、負電極は集電体と同じ材料、例えば好ましくはニッケルの伸長タブ又はリードを有しており、これらは溶接等により一体に形成され、ケース-負極の電気的構造で、導電性材料の電池ケースに溶接等により接触している。あるいは、負電極は、表面が小さい別の電池を設計することが出来るように、ボビン形状、円筒型またはベレット型などの特定の他の形状に形成され得る。

【0019】二次の電気化学系の場合、アノード又は負電極は、インターカレートおよび脱インターカレート能力を有するアノード物質からなり、これにはアルカリ金属リチウムが好適である。炭素質負電極は種々の形態のカーボン(例えばコークス、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ガラス状炭素など)からなり、リチウム種を可逆的に保持する能力を有するものがアノード物質には好適である。「毛状の炭素(Hairy carbon)」材料は、比較的高いリチウム保持能力を有するため、特に好ましい。「毛状の炭素」はタケウチ等の米国特許第5,443,928号に記載されている材料である(この特許は、本発明の出願人に譲渡され、参考として本明細書中に援用される)。グラファイトは、更に別の好ましい材料である。カーボンの形態に係わらず、炭素質材料からなる繊維は、特に有利である。なぜなら、これらの繊維は、優れた機械的特性を有しており、充電・放電サイクルを繰り返す間の劣化に耐え得る剛直な電極を作製できるからである。さらに、高表面積の炭素繊維は、急速な充電/放電速度を可能にする。

【0020】一般的な負電極は、約3~10重量%のバ

インダー材料と約90～97重量%の「毛状の炭素」とを混合することによって作製され、バインダー材料としては、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオリド（PVDF）、ポリエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）などのフッ素樹脂粉末、ポリアミドまたはポリイミド、並びに上記物質の混合物が挙げられる。この負電極混合物は、ニッケル、ステンレス鋼、又は銅箔又はスクリーンなどからなる集電体上に、キャスト、プレス、ロールまたは他の手法によりこの混合物を集電体に接触させることによって設けられる。

【0021】一次電池および二次電池の双方において、正電極における反応は、負電極から正電極へ移動するイオンを原子状態または分子状態に変換する反応を含んでいる。一次電池の場合、カソード活物質は少なくとも第1遷移金属カルコゲニド成分を含んでいる。それは金属、金属酸化物、または少なくとも第1および第2の金属もしくはこれらの酸化物からなる混合金属酸化物であっても良く、第3の金属もしくは金属酸化物、または第1および第2の金属の混合物もしくはホスト金属酸化物

10

20

のマトリクスに取り込まれたこれらの金属の酸化物であっても構わない。カソード活物質はまた、金属硫化物であっても良い。

【0022】金属酸化物または混合金属酸化物は、化学的付加、化学反応、またはその他の種々の金属酸化物および/または金属元素を密接して接触させることにより製造され得るものであって、好ましくは熱処理または混合状態における化学的蒸着が行われる。従って、活物質は元素周期律表のIB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIIBおよびVIII族の金属酸化物および硫化物を含有して調製され、これには貴金属および/または他の酸化物混合物が含まれる。

【0023】これに限定されるものではないが、実例として、例示的なカソード活物質は、その多くの相の内のどれか1つの相の、 $Ag_xV_zO_y$ の一般式を有する酸化バナジウム銀からなる。それは例えば、一般式において $x=0.35$ および $y=5.18$ を有する β 相酸化バナジウム銀、一般式において $x=0.80$ および $y=5.4$ を有する γ 相酸化バナジウム銀、一般式において $x=1.0$ および $y=5.5$ を有する ϵ 相酸化バナジウム銀、並びにそれらの相のものを組み合わせたものおよび混合物である。酸化バナジウム銀についての更に詳細な説明については、Liangらの米国特許第4,310,609号、タケウチ等の第5,389,472号、タケウチ等の第5,498,494号、およびLeisingらの第5,695,892号が参照される（これらの特許は、本発明の出願人に譲渡され、参考として本明細書中に援用される）。

【0024】本発明に有用な他の好適な遷移金属酸化物は、複合カソード活物質である。これは、銀（II）、

30

銀（I）または銀（0）のいずれかの銀を酸化した状態で伴う Ag_zO と、銅（II）、銅（I）または銅（0）のいずれかの銅を酸化した状態で伴う CuO と化合した $z \leq 5$ の V_zO_z を含み、 $Cu_xAg_yV_zO_z$ の一般式を有する混合金属酸化物（CSVO）が得られるものである。従って、この複合カソード活物質は、金属酸化物—金属酸化物—金属酸化物、金属—金属酸化物—金属酸化物又は金属—金属—金属酸化物として表すことができ、 $Cu_xAg_yV_zO_z$ に見出される物質組成の範囲は、好ましくは約 $0.01 \leq x \leq 1.0$ で、約 $0.01 \leq y \leq 1.0$ で、約 $5.01 \leq z \leq 6.5$ である。CSVOの典型的な形態は、 z が約5.5である $Cu_{0.16}Ag_{0.67}V_zO_z$ 、および z が約5.75である $Cu_{0.5}Ag_{0.5}V_zO_z$ である。酸素の含有量は z で示され、CSVO中の酸素の正確な化学量論比率は、カソード活物質が、空気又は酸素のような酸化雰囲気中、またはアルゴン、窒素、およびヘリウムのような不活性雰囲気中において準備されたかどうか

に依存して変化し得る。カソード活物質についての更に詳細な説明については、タケウチ等の米国特許第5,472,810号、およびタケウチ等の第5,516,340号が参照される（これらの特許は、本発明の出願人に譲渡され、参考として本明細書中に援用される）。

【0025】一次電池用の補足的なカソード活物質には、二酸化マンガ、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化バナジウム銅、二硫化チタン、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0026】二次電池においては、正電極は、好ましくは空気中で安定で、取扱い容易なリチウム化合物からなっている。そのように空気中で安定なリチウム化合物カソード活物質の例には、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト、及びマンガンの酸化物、硫化物、セレン化物、およびテルル化合物が含まれる。より好適な酸化物には、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{0.92}Sn_{0.08}O_2$ 、及び $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ が挙げられる。

【0027】二次電池を放電するために、正電極を構成するリチウム金属は、外的発生の電気的ポテンシャルを適用することによって炭素質負電極にインターカレートとして電池を再充電する。この適用された再充電のための電気的ポテンシャルは、リチウムイオンをカソード活物質から引き出して、電解液を通して負電極の炭素質物質に運んで炭素を飽和する役割を果たす。得られた Li_xC_6 電極は、 x が0.1～1.0の範囲になっている。次に、電池は電気的ポテンシャルを備えて通常方法に従って放電される。

【0028】活性なリチウム物質で炭素質物質をインターカレートして、負電極を電池に組み込んで、他の二次電池を構成してもよい。この場合、負電極体は固体であ

り、限定されるわけではないが、二酸化マンガ、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二硫化チタン、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄およびフッ化炭素のような活性な物質からなる。しかしながら、このアプローチは、電池の外部でリチウム化された炭素を扱わなければならないという問題を伴う。リチウム化された炭素は、空気または水に触れると、反応しやすい。

【0029】一次又は二次の化学系のいずれにおいても、上記のカソード活物質はアセチレンブラック、カーボンブラックおよび／またはグラファイトなどの導電性添加材と混合することによって電気化学電池に組み込まれるための電極体に形成される。粉末状のニッケル、アルミニウム、チタンおよびステンレス鋼などの金属材料は、上記の活物質と混合された場合に導電性希釈材として有用である。さらに一次及び二次電池のいずれの正電極も、粉末状のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や粉末状のポリビニリデンフルオライド（PVDF）などのフッ素樹脂粉末のようなバインダー材料を含んでいる。さらに一次電池用の好適なカソード活物質は、幾つかある相のうちのいずれかまたはその混合状態のSVOおよび／またはCSVOを含んでおり、これはバインダー材料および導電性希釈材と混合されている。二次電池用の好適なカソード活物質は酸化コバルトリチウムを含んでおり、これはバインダー材料および導電性希釈材と混合されている。

【0030】本発明による好適な正電極カソード活混合物は、一次電池の場合は好適なバインダーおよび導電性希釈材と混合されたSVOおよびCSVO材料のいずれか一方若しくは双方を含んでおり、また二次電池の場合は好適なバインダーおよび導電性希釈材と混合された酸化コバルトリチウムを含んでおり、約80～99重量%のカソード活物質を含んでいる。このようにしてブレンドされたカソード活混合物は、集電体と接触させる前に自立性のシートに形成されて、目的となる電極が形成される。この電極混合物を自立性シートに形成する手法は、タケウチ等の米国特許第5,435,874号に詳しく記載されている（なお、この特許は、本発明の譲受人に譲り受けられており、ここに参照として組み込まれる）。さらに、一次電池および二次電池の双方に組み込むための電極部品は、好適な集電体上に本発明のカソード活物質の混合物をロール、圧延またはプレスすることによって調製されてもよい。上記のようにして調製された電極は、1枚以上のプレート状になっていて、対応する他方の電極の少なくとも1枚以上のプレートと機能的に関連付けられるか、または長尺状になっていて、他方の電極の対応する長尺状のものと共に巻回されてゼリーロールと同様の構造体になっている。

【0031】内部短絡状態を回避するために、この正電極は好適なセパレーター材料によって負電極から分離されている。このセパレーターは、電気的絶縁材料からな

るものであり、またこのセパレーター材料は、正電極および負電極の材料と化学的に反応せず、電解液に反応せず、しかも不溶のものである。さらにセパレーター材料は、電池の電気化学反応の際に電解液の流通を可能にするのに十分な多孔度を有している。例示されるセパレーター材料としては、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、およびポリエチレンクロロトリフルオロエチレンなどのフッ素ポリマー繊維の織布を単独使用したもの、またはフッ素ポリマー微孔性フィルム、不織ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維材料、セラミックス、商品名ZITEX（Chemplast Inc.）として市販されているポリテトラフルオロエチレン膜、商品名CELGARD（Celanese Plastic Company, Inc.）として市販されているポリプロピレン膜、および商品名DEXIGLAS（C. H. Dexter, Div., Dexter Corp）として市販されている膜と積層したものが挙げられる。またセパレーターは、不織ガラス、ガラス繊維材料およびセラミック材料からなるものであってもよい。

【0032】一般的に、セパレーターの形態はシート状であり、正電極および負電極の間に配置され、その間の物理的接触を回避している。例えば、負電極は蛇状構造体に折り畳まれて、このアノードの折り畳みの間に多数の正電極プレートを配置して、電池ケース内に挿入されるか、または電極の結合体が巻回されて、円筒型のゼリーロールの構造体に形成されている。

【0033】さらに、本発明の一次および二次電気化学電池は、非水性のイオン導電性電解液を含んでいる。この電解液は、電池の電気化学反応の際に正電極および負電極の間のイオン移動のための媒体としての役割を果たすものであり、本発明に好適な非水性溶媒は、イオン移動に不可欠な物性（低粘度、低表面張力および湿潤性）を示すようなものが選択される。好適な非水性溶媒は、この非水性溶媒系中に溶解された無機塩からなっている。さらに好ましくは、一次および二次電池の双方において、この電解液は、有機エステル、エーテルおよびジアルキルカーボネート、並びに上記物質の混合物などの低粘度溶媒からなる非プロトン有機溶媒と環状カーボネート、環状エステルおよび環状アミド、並びに上記物質の混合物などの高誘電率溶媒の混合物に溶解されたアルカリ金属塩からなっている。低粘度溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジイソプロピルエーテル、メチルアセテート（MA）、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、1-エトキシ、2-メトキシエタン（EME）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MP

C)、エチルプロピルカーボネート(EPC)、および上記物質の混合物が挙げられる。高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-バレロラクトン、γ-ブチロラクトン(GBL)、N-メチルピロリジン(NMP)および上記物質の混合物が挙げられる。

【0034】一次および二次電池の双方に好適な電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 LiNO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、および上記物質の混合物からなる群から選択されるリチウム塩からなっている。好適な塩濃度は、一般的に、約0.8~1.5モルの間である。

【0035】本発明において好適な一次電気化学電池は、リチウム金属の負電極と、遷移混合金属酸化物 $\text{AgV}_2\text{O}_{5.5}$ (SVO)の正電極とを有している。この一次電池の電極の組合せを活性化するための好適な電解液は、上記の低粘度溶媒の少なくとも1種と、上記の高誘電率溶媒の少なくとも1種とを含む非プロトン性溶媒混合物中に溶解された1.0モル~1.4モルの LiAsF_6 である。好適な非プロトン性溶媒混合物は、1,2-ジメトキシエタンとプロピレンカーボネートの50:50体積混合物からなる。

【0036】カーボン/ LiCoO_2 の電極組合せからなる二次電池に好適な電解液は、EC:DMC:EMC:DECの溶媒混合物からなっている。種々のカーボネート溶媒にとっての最も好ましい体積パーセントの範囲は、約20~約50%の範囲のEC、約12~約75%の範囲のDMC、約5~約45%の範囲のEMC、および約3~約45%の範囲のDECを含む。本発明の好ましい態様においては、電池を活性化する電解液は、DMC:EMC:DECの比率に関して平衡状態にある。このことは、終始変わらずに、しかも信頼できるサイクル特性を維持するのに重要である。充電された電池の中に、低ポテンシャル(アノード)物質が存在することにより、リチウム化されたグラファイト(Li/Li^+ に対して $\text{LiC}_6 \sim 0.01\text{V}$)が存しているDMC:DECの非平衡混合物が、かなりの量のEMCを生じさせることが知られている。DMC、DEC及びEMCの濃度が変化した場合には、電池のサイクル特性及び温度定格が変化する。このような予測不能性は、受け容れられるものではない。この現象は、2000年9月26日に出願された米国特許出願第09/669,936号において詳細に述べられている(この出願は、本発明の譲受人に譲り受けられており、ここに参照として組み込ま

れる)。本発明の前記四要素カーボネート混合物を含有した電解液は、 -50°C 以下の凝固点を示し、このような混合物により活性化されたリチウムイオン二次電池は、室温での非常に良好なサイクル挙動と同様に、 -40°C 以下の温度での非常に良好な放電及び充電/放電サイクル挙動を示す。

【0037】本発明によれば、準備容器がガス状の二酸化炭素雰囲気中に存在するうちに、電解液を二酸化炭素で飽和させることにより、電解液添加剤の脱ガスが防止される。本発明の別の実施例によれば、二酸化炭素が飽和した電解液は、ガス状の添加材の蒸発を防止するのに十分な分圧を有するガス状の二酸化炭素雰囲気中において保管される。またさらに別の実施例によれば、一次および二次のいずれのタイプの電気化学電池も、ガス状の二酸化炭素を閉じ込めた雰囲気中において、添加剤を含有する電解液が真空充填される。電解液を準備若しくは保管するため、また電解液を電池に満たすために、空気若しくは、ヘリウム、アルゴン若しくは窒素のような他の不活性ガスを使用することは、二酸化炭素が電解液からやはりある程度まで脱ガスしてしまうので歓迎できない。

【0038】二酸化炭素雰囲気を使用することで、電解液の準備および保管中における、溶解されている二酸化炭素のロット毎の変動を大幅に低減又は回避することが出来る。その結果、電池中における電解液の二酸化炭素濃度は、従来知られているものより均一で、終始変わらないものとなる。電圧遅延現象の軽減または回避に関して改良された電池性能は、改良されたリチウム/酸化バナジウム銀一次電池を結果としてもたらし、その電池は植え込み型心臓細動除去器その他の電源に使用され得る。二酸化炭素が飽和した電解液は、さらに二次電池にも、従来の二次電池と比較して優れたサイクル効率を結果としてもたらす。

【0039】ここに記載されている一次および二次電池の集合体は、巻回素子電池の形態であることが好ましい。即ち、組み立てられた負電極、正電極及びセパレーターは、「ゼリーロール」タイプ配置又は「巻回素子電池スタック」において一緒に巻かれており、負電極が、ケース-負極配置における電池ケースと、ロールの外側で電気的接触するようになっている。適した上面絶縁体と下面絶縁体を用いて、この巻回電池スタックは、適当な寸法の金属ケースの中に入れられる。この金属ケースは、ステンレス鋼、軟鋼、ニッケルメッキされた軟鋼、チタン、タンタル又はアルミニウム等の物質からなるが、これらに限定されるものではなく、この金属材料は、電池の構成要素と化学反応を起こさない限り、いかなるものであっても良い。

【0040】電池ヘッダーは、金属製のディスク状本体からなっており、この金属製のディスク状本体は、ガラス-対-金属シール/端子ピンフィードスルーを受容す

るための第1孔と、電解液を充填するための第2孔を有している。使用されるガラスは、CABAL12、TA23、FUSITE425又はFUSITE435などのシリコンを約50重量%まで含む耐食性タイプのものからなる。この正端子ピンフィードスルーは、チタンを含むことが好ましいが、モリブデン、アルミニウム、ニッケル合金、又はステンレス鋼もまた使用することができる。この電池ヘッダーは、一般的にはケースの材質と同じ材質からなる。ガラス-対-金属シールに支持された正端子ピンは、順番に、電極スタックを含むケースに溶接されたヘッダーにより支持される。この電池は、その後は、前記の電解液で充填され、充填孔を覆うステ

ンレス鋼ボールを閉鎖溶接するなどして密閉された状態にシールされるが、これに限定されるものではない。

【0041】このような上記の集合体はケース-陰極電池を意味しており、これは本発明の例示的な一次または二次電池のいずれにとっても好ましい構成である。当業者においては良く知られているように、本発明の例示的な一次または二次電気化学系は、ケース-陽極構造にも構成することができる。

【0042】個々に記載された本発明の概念についての種々の改良が、ここに添付された請求の範囲により規定された本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、当業者には明らかであることが理解される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

H 0 1 M 4/50
4/52
4/54
4/58
4/62
10/40

H 0 1 M 4/50
4/52
4/54
4/58
4/62
10/40

Z
A

(72) 発明者 デービッド エム、スビルマン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14223、
トナウォンダ、ウィロー プリーズ ロード 126

(72) 発明者 ホン カン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
イースト アムハースト、オデッサ コート 22

(72) 発明者 エスター エス、タケウチ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
イースト アムハースト、サン ラファエル コート 38

F ターム (参考) 5H024 AA01 AA02 AA03 AA04 AA07
AA12 BB05 BB07 BB08 BB18
EE05 FF11 FF14 FF18 FF31
HH01 HH02 HH04 HH17
5H029 AJ02 AK01 AK02 AK03 AK05
AK18 AL06 AL07 AL08 AL12
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ03 CJ08 CJ13 CJ23 CJ28
DJ08 EJ04 EJ09 EJ12 HJ01
HJ07 HJ15 HJ17
5H050 AA02 BA06 BA16 BA17 CA01
CA02 CA03 CA05 CA07 CA08
CA09 CA11 CA29 CB07 CB08
CB09 CB12 CB29 DA02 DA09
DA10 DA11 EA02 EA03 EA09
EA10 EA16 EA24 GA03 GA10
GA13 GA23 GA27 HA01 HA07
HA15 HA17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.